

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-507558

(43)公表日 平成8年(1996)8月13日

(51)Int.Cl.*

C 08 G 73/00
69/10
C 11 D 3/37

識別記号

N T B
N R N
9285-4 J
9286-4 J
9546-4 H

府内整理番号

F I

(21)出願番号

特願平6-519522

(86) (22)出願日

平成6年(1994)2月23日

(85)翻訳文提出日

平成7年(1995)9月6日

(86)国際出願番号

P C T / E P 9 4 / 0 0 5 1 1

(87)国際公開番号

W O 9 4 / 2 0 5 6 3

(87)国際公開日

平成6年(1994)9月15日

(31)優先権主張番号

P 4 3 0 7 1 1 4 . 7

(32)優先日

1993年3月6日

(33)優先権主張国

ドイツ (DE)

(81)指定国

E P (A T, B E, C H, D E,
D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M
C, N L, P T, S E), C A, J P, U S

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

(71)出願人 ピーエーエスエフ アクチエングゼルシャ
フト

ドイツ連邦共和国 D-67056 ルートヴ
ィッヒスハーフェン (番地なし)

(72)発明者 クロナー, マティアス
ドイツ連邦共和国 D-67304 アイゼン
ベルク ブルックナーシュトラーセ 25

(72)発明者 ショルニック, グナール
ドイツ連邦共和国 D-67271 ノイライ
ニンゲン ドクトルーコンラートーアデナ
ウアーシュトラーセ 8

(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアスパラギン酸イミドとアミノ酸からの反応生成物の製法ならびに該生成物の使用

(57)【要約】

アミノ酸をポリアスパラギン酸イミドを水性媒体中で、
プロトン化されていない形のアミノ酸のアミノ基少なく
とも5%がプロトン化された形と等量で存在するpH値
で反応させることによる、ポリアスパラギン酸イミドと
アミノ酸からの反応生成物の製法ならびにこのようにし
て得られる添加生成物及び、ポリアスパラギン酸イミド
とアルカノールアミンもしくは、脂肪族アルコール1モ
ルにつき酸化エチレン及び/又は酸化プロピレン50モ
ル%までを重合導入により含有しているアミン化C₁~
C₃₀-脂肪族アルコールアルコキシレートからの反応生
成物の、洗剤及び洗浄剤への添加剤として、スケール防
止剤として、かつ分散剤としての使用。

【特許請求の範囲】

1. ポリアスパラギン酸イミドとアミノ酸からの反応生成物を製造する方法において、アミノ酸をポリアスパラギン酸イミドを水性媒体中で、プロトン化されていない卅のアミノ酸のアミノ基少なくとも5%がプロトン化された卅と等量で存在するpH値で反応させることを特徴とする、ポリアスパラギン酸イミドとアミノ酸からの反応生成物の製法。
2. 請求項1記載の方法によって得られる添加生成物ならびに、ポリアスパラギン酸イミドとアルカノールアミンもしくは、脂肪族アルコール1モルにつき酸化エチレン及びノ又は酸化プロピレン50モル%までを重合導入により含有しているアミン化C₁～C₃₀～脂肪族アルコールアルコキシレートからの反応生成物の、洗剤及び洗浄剤への添加剤としての使用。
3. 請求項1記載の方法によって得られる添加生成物ならびに、ポリアスパラギン酸イミドとアルカノールアミンもしくは、脂肪族アルコール1モルにつき酸化エチレン及びノ又は酸化プロピレン50モル%までを重合導入により含有しているアミン化C₁～C₃₀～脂肪族アルコールアルコキシレートからの反応生成物の、スケール防止剤としての使用。
4. 請求項1記載の方法によって得られる添加生成物ならびに、ポリアスパラギン酸イミドとアルカノールアミンもしくは、脂肪族アルコール1モルにつき酸化エチレン及びノ又は酸化プロピレン50モル%までを重合導入により含有しているアミン化C₁～C₃₀～脂肪族アルコールアルコキシレートからの反応生成物の、分散剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

ポリアスパラギン酸イミドとアミノ酸からの反応生成物の製法ならびに該生成物の使用

本発明は、ポリアスパラギン酸イミドとアミノ酸からの反応生成物の製法ならびに洗剤及び洗浄剤への添加剤として、スケール防止剤として、かつ分散剤としての該生成物の使用に関する。

アスパラギン酸を場合によっては他のアミノ酸と一緒に熱重合することによってポリアスパラギン酸イミドを製造することは、例えば米国特許第3,052,655号明細書、同第4,023,463号明細書及び同第5,057,597号明細書から公知である。

ドイツ国特許出願公開第2,032,470号明細書から、ポリアスパラギン酸ヒドロキナルキルアミドを、ポリアスパラギンイミドとアルカノールアミンをジメチルホルムアミドもしくはジメチルスルホキシドの溶液中で反応させることによって製造する方法は、公知である。この反応生成物は、血漿希釈剤として使用される。

ドイツ国特許出願公開第2,253,190号明細書から、長鎖アルキルアミンで変換されたポリアスパラギン酸イミドを洗剤中の界面活性剤として使用することは、公知である。この変換は、溶剤としてのジメチル

ホルムアミド中で実施される。

J. Med. Chem. 第16巻、893 (1973) には、ポリアスパラギン酸イミドとエタノールアミンから反応生成物の製法ならびに血漿希釈剤としての該反応生成物の使用が記載されている。

欧洲特許出願公開第0,406,623号明細書から、ポリアスパラギン酸イミドとアミノ化合物からの反応生成物を、治療作用物質の医薬品形態のため、かつ食料品及び嗜好品のための被覆剤及び/又は遮延剤として使用することが公知である。この変換は、溶剤としてのジメチルホルムアミド中で行なわれる。

上記の公知技術水準から明かであるとおり、ポリアスパラギン酸イミドの変換は、溶剤、例えばジメチルホルムアミドもしくはジメチルスルホキシド中で行な

われる。反応生成物からの該溶剤の分離は、技術的に費用を要する。その上、ジメチルホルムアミドは、毒性作用及び果実を損なう作用を有する。

従って、本発明の課題は、ポリアスパラギン酸イミドとNH基を有する化合物からの反応生成物の改善された製法を提供することである。本発明の別の課題は、ポリアスパラギン酸イミドとNH基を有する化合物からの反応生成物の新規の使用を開示することにある。

先に記載した課題は、アミノ酸をポリアスパラギン酸イミドを水性媒体中で、プロトノ化されていない時のアミノ酸のアミノ基少なくとも5%がプロトン化さ

れた形と等量で存在するpH値で反応させる場合には、ポリアスパラギン酸イミドとアミノ酸からの反応生成物の製法を用いて解決される。

第2の課題は、ポリアスパラギン酸イミドとアミノ酸、アルカノールアミンもしくは、脂肪族アルコール1モルにつき酸化エチレン及び/又は酸化プロピレン5.0モル%までを重合導入により含有しているアミン化C₁～C₆脂肪族アルコールアルコキシレートからの反応生成物を、洗剤及び洗浄剤への添加剤として、スケール防止剤として、及び分散剤として使用することによって解決される。

出発物質として使用されるポリアスパラギン酸イミドは、全ての公知の方法によって、例えば温度190～270°CでのL-もししくはD,L-アスパラギン酸の重縮合によって、アスパラギン酸1モルに対してリノ酸、ポリリノ酸、亜リノ酸、次リノ酸もしくは塩酸0.1～1.0モルの存在下でのL-もししくはD,L-アスパラギン酸の重縮合によって得ることができる。アスパラギン酸1モルあたりリノ酸少なくとも2モルの量でアスパラギン酸の重縮合は、溶液重縮合の方法によって、僅かな量のリノ酸の存在下で重縮合が粘着性固体中もししくは高粘度の相中で行なわれる間に実施される。ポリアスパラギン酸イミドは、フマル酸、マレイノ酸もししくはリノ酸のアンモニウム塩又はアミドから250°Cまでの温度に加熱することによって得ることも

できる。マレイノ酸モノアミド及びマレイノ酸モノアミドのアンモニウム塩は、特に有利に固体のもししくは溶融された無水マレイノ酸をガス状アンモニアと、塊

状で固相-液相反応の形で反応させることによって得られる。またアセチルアスパラギン酸の重縮合によって得られたポリアスパラギン酸イミドは、出発物質として使用することができる。ポリアスパラギン酸イミドは、通常K値8~50(II. Eikentscherに従ってジメチルホルムアミド中の1%の溶液中で25°Cで測定された)を有している。ポリアスパラギン酸イミドは通常、アスパラギン酸イミド単位1モルにつきアミノ酸-アルカノールアミノもしくはアミノ化C₁~C₁₀-脂肪族アルコールアルコキシレート0.01~1モルが付加される程度に改質される。

ポリアスパラギン酸イミドの改質に、例えば遊離NH基少ないとも1個を有する全てのアミノ酸、例えばL-もしもD,L-アミノ酸、全てのアミノジカルボン酸、例えばアスパラギン酸、グルタミン酸及びシスチン、中性アミノ酸、例えばグリシン、アラニン、β-アラニン、バリン、ロイシン、メチオニン、システイン、アミノカブロン酸及びカブロラクタム、アスパラギン、イノフアスパラギン、グルタミン及びイノグルタミン、N-メチルアミノ酸、例えばN-メチルグリシン、アミノスルホン酸、例えばタウリン、ヒドロキシカルボン酸、例えばヒドロキシピロリン、セリン及び

アミノオニンならびにイミノカルボン酸、例えばプロリン及びイミノジ酸酸ならびに芳香族及び複素環式アミノ酸、例えばアントラニル酸、トリアントファン、チロシン及びヒスチジンならびにアミノトリカルボン酸、例えばα-もしもβ-アミノトリカルパリル酸、塩基性ジアミノカルボン酸、例えばリシン、塩酸リシン、アルギニン、ヒスチジンならびにα-アミノカブロラクタムは適当である。

アミノ酸とポリアスパラギン酸イミドの反応は、水性媒体中で、プロトン化されていない形のアミノ酸のアミノ基少ないとも5%がプロトン化された形と等量で存在するpH値で行なわれる。水性媒体のpH値の選択は、アミノ酸の荷電状態に影響を及ぼし、かつ従ってアミノ酸の反応性にも影響を及ぼす。

アミノ酸の解離挙動は、pK_a値によって特徴づけられる。中性アミノ酸、例えばグリシンは、2つのpK_a値、pK_{α1}及びpK_{α2}を有している。アミノジカルボン酸及びジアミノカルボン酸は、3つのpK_a値、pK_{α1}、pK_{α2}及びpK_{α3}

を有している (Jakubke, Jeschkeit, Aminosaeuren, Peptide, Proteine, Verlag Chemie, 40頁参照)。アミノ酸の構造に依存して反応溶液のpH値は、次の最小値に調整される：

- 中性アミノ酸は、等電点を上回る、有利に、50%を超えるアミノ基がプロトノ化されずに存在する $pK_{\alpha'}$ を上回る pH 値に調整される。
- アミノジカルボン酸は、第2及び第3の解離定数からの平均値に相応する pH 値に、即ち $pH = 1/2 (pK_{\alpha} + pK_{\alpha'})$ を超える pH 値によって、有利に $pK_{\alpha'}$ を超える pH 値によって調整される。
- ジアミノカルボン酸は、第1及び第2の解離定数からの平均値に相応する pH 値に、即ち $pH = 1/2 (pK_{\alpha} + pK_{\alpha'})$ を超える pH 値によって、有利に pK_{α} を超える pH 値に調整される。

それぞれのカルボン酸及びアミノ基に対する解離定数の例は、文献から知ることができます (例えば Jakubke, Jeschkeit, Aminosaeuren, Peptide, Proteine, Verlag Chemie 1982, 38~40頁参照)。

有利なアミノ酸の選択された例は次のとおりである：

グリシン pH > 6.0 有利に pH > 9.6

アルバガニ酸 pH > 6.6 有利に pH > 9.6

グルタミン酸 pH > 7.1 有利に pH > 9.6

リシン pH > 5.5 有利に pH > 9.1

アミノ酸のアミノ基の反応性は、アミノ酸が中和された形で使用される場合には高めることができる。

例えば、アミノジカルボン酸、アミノトリカルボン酸、中性アミノ酸又はジアミノカルボン酸は、1個、2個もしくは3個のカルボキシル基を、ポリアスパラギン酸イミドとの反応中にアルカリ金属によって完全もしくは部分的に中和し、その結果、pH 値は、6 を上回り、有利に 8~13 であり、アミノ基の少ないと

もう%は、プロトノ化されていない形でプロトン化等量で存在する。

アミノジカルボン酸 1モルにつき、2モルまでのアルカリ金属、及びアミノモ

カルボン酸及びジアミンカルボン酸の場合には1モルまでのアルカリ金属は、連続的に化もし一は回分的に反応中に添加される。ジアミンカルボン酸は、付加的なアルカリ金属なしで反応させることもできる。しかしながら、より高い反応性を達成するために、該ジアミンカルボン酸は、完全もし一は部分的に塩基で中和された形で使用することもできる。

より良好な耐久性のためにアミノ酸は、塩酸塩の形で貯蔵される。例えば塩酸リシンは、リシンの通常市販されている形である。塩酸リシンが使用される場合には、塩酸リシン1モルにつきアルカリ金属2モルまでを使用することができ、この場合、アルカリ金属1モルは、塩酸の中和に消費される。

アミノ酸の中和は、ポリアスパラギニミドと反応前もし一は反応中に行なうことができる。中和に塩基、例えばアルカリ金属、例えば塩酸ナトリウム、塩酸カリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム及び炭酸カリウム、ならびに第3アミン、例えばトリエタノールアミン及びトリエチルアミン、第1アミン、例えばプロピルアミン及びエタノールアミン、又は第2アミン、モルホリン

は、使用される。またアンモニアは、塩基として適当であり、同様に水酸化バリウム及び水酸化カルシウムは、使用することができる。

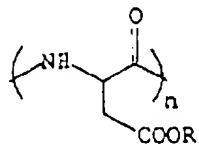
反応は、アミノ酸が中和された形で溶解されている希釈剤としての水中で実施される。アミノ酸の濃度は、アミノ酸塩のできるだけ濃厚化された溶液もし一は飽和溶液が生じる程度に選択される。有利に、アミノ酸塩溶液1～20モル、特に5～15モルは、使用される。

アミノ基1個のみを有するアミノ酸は、通常、pH値少なくとも7に調整され、一方でアミノ基2個を有するアミノ酸は、遊離酸の形で反応させることもできる。反応は、通常6を上回るpH値、有利に8～13のpH範囲内で行なわれる。より高いpH値及びアミノ酸のより高い濃度ならびにより高い温度によって、より迅速な反応の進行が得られる。反応温度は、通常0～100°C、有利に20～70°Cである。反応時間は、アミノ酸の反応性に依存して1～20時間である。

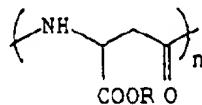
特に経済的な変法は、先ずアスパラギン酸イミドのアスパラギン酸の重縮合を実施し、この場合、重縮合を添加率約50~95%で中止し、その結果、反応混合物中でなお遊離アスパラギン酸が存在している。例えばアスパラギン酸結晶もしくは粉末は、200~280°Cの範囲内の温度で80%しか重縮合するこ

とができず、引き続き、アスパラギン酸を含有するポリアスパラギンイミドを水中に懸濁しかつ塩基と反応させることによって、変換されていないアスパラギン酸を相応するポリアスパラギン酸イミドに水性媒体中で付加し、その結果、pH値は、6を上回り、有利に8~13になる。アルカリ金属は、重縮合物が溶解するまでの間、連続的に添加される。さらに、この水溶液は、アスパラギン酸とポリアスパラギン酸イミドからの反応生成物をその塩の形で含有する。

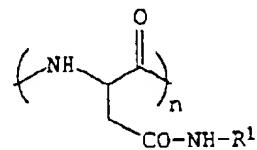
反応生成物は、式：



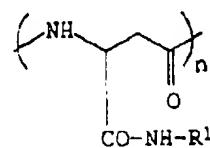
(I)



(II)



(III)



(IV)

で示される構造単位I~IVを含有していてもよい。構造I~IV中、RはH原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム及びH₂N⁺-R¹を表わし、R¹は、アミノ酸基を表わし、nは3~3000を表わし、有利にnは、5~1000を表わす。

構造I中には、 α 結合したアスパラギン酸が、酸の形又はアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩もしくは

アンモニウム塩の形でか又は塩様にアミノ酸と結合した形でも存在する。構造Iは、置換基Rに対するそれぞれの意味を有する β 結合したアスパラギン酸を示しており、一方で構造IIIは、アミノ酸基をアミド様に結合して有している α

結合したアスパラギン酸を示し、かつ構造 I ~ V は、アミノ酸基をアミド様に結合して有している β -結合したアスパラギン酸を示している。反応生成物中の構造 I ~ V の含有量は、相互に任意の比であつてよい。有利にアミノ酸は、ともに構造 I ~ III 及び IV による反応生成物中で、使用されたアミノ酸に対して少なくとも 1 モル%、有利に 5 ~ 70 モル% 含有されている。反応生成物中に含有された構造 I ~ V の含有量の反応生成物の構造に関する証明は、H-NMR 及び C-NMR によって行なうことができ、この場合、溶剤として有利に D₂O が使用される。アミノ酸のスルカトール中の α -CHシグナルは、アミノ酸のアミノ基が遊離した状態で存在しているか又はポリアスパラギン酸のカルボン酸によってアミド様に結合されているかを識別するための適当なインジケーターである。シグナルの強さの比から、アミノ酸のどれくらいの含有量が、構造単位 I ~ V の形成下でポリアスパラギン酸と反応した構造単位 I ~ V のどれくらいの含有量が存在しているかを決定することができる。

ポリアスパラギン酸イミドは、水性媒体中でもアルカノールアミンと反応することもできるし、アミン化

C₁ ~ C₁₀-脂肪族アルコールアルコキシレートと反応することもできる。反応は、有利に 7, 5 ~ 13 の pH 領域内で実施される。アルカノールアミンとして、例えばエタノールアミン、ジエタノールアミン、1, 2-アミノプロパノール、1, 3-アミノプロパノール、アミノブタノール、例えば 1, 4-アミノブタノール、1, 2-アミノブタノール及び 1, 6-アミノキサンノールは、適当である。その上、酸化エチレン、酸化プロピレンもししくは酸化エチレンと酸化プロピレンの混合物を用いた C₁ ~ C₁₀-アルコールのアルコキシル化によって得られるアミン化脂肪族アルコールアルコキシレートが使用される。脂肪族アルコールエトキシレートは、酸化エチレンブロック及び酸化プロピレンブロック又は酸化エチレン単位及び酸化プロピレン単位をランダムな分布で含有していてよい。アミン化脂肪族アルコールアルコキシレートは有利に、例えば先ず脂肪族アルコール又はオキソアルコール、C₁ ~ C₁₀-アルコールを酸化エチレン及び/又は酸化プロピレンと反応させかつ引き続きこの反応生成物をアミン化することに

よって得られる。脂肪族アルコール 1 モルにつき酸化エチレン及び/又は酸化ブロピレン 1~100 モル、有利に 3~50 モルが使用される。有利に、使用されるアミノ化脂肪族アルコールアルコキシレートは、例えば C₁~C₁₀ - アルコールを脂肪族アルコール 1 モルにつき酸化エチレン 3~25

モルと反応させかつ引き続きアミン化することによって得られる。

上記のオイリースパラギン酸イミドとアミノ酸、マルカノールアミンもししくはアミン化脂肪族アルコールアルコキシレートからの反応生成物は、粉末状もししくは液状の、ホスフェート減量されたかもしくはホスフェート不含の洗剤及び洗浄剤への添加剤として使用される。ポリアスパラギン酸イミドと N-(アミノエチル)-2-ビ-パラジン、N-(アミノエチル)-1-イグナール、N-(アミノプロピル)-1-イミダゾール又は 2-アミノカプロラクタムとの反応生成物は、洗剤に褪色化防止剤 (Vergrauungsinhibitor) 及び転染防止剤として作用することができる。使用量は、0.5~30 重量%、有利に 1~10 重量% の範囲内である。食器用洗剤及びビン洗浄のための洗浄装置の場合には使用量は、50 重量% まで可能である。

ホスフェート減量された洗剤及び洗浄剤とは、リン酸ベンタナトリウムとして計算されたホスフェート 2.5 重量% 未満を含有している配合物のことである。粉末状洗剤配合物の組成は、実に種々である。ホスフェート不含洗剤配合物、特に濃縮された粉末状コンパクト洗剤は、常用の界面活性剤含量の他に、結晶質もしくは非晶質の粉末状水和珪酸ナトリウムの形のビルダーとしてゼオライト及び/又は層状珪酸塩を含有していてもよい。この種の珪酸塩は公知であり、欧州

特許第 0 1 6 4 5 1 4 号明細書及び欧州特許出願公開第 0 4 4 4 1 5 号明細書を参照のこと。同様のことは、洗浄剤配合物の組成にもあてはまる。洗剤配合物及び洗浄剤配合物は、通常、界面活性剤を 1~50 重量% 量で含有しており、それどころか若干の例ではなお高い量の界面活性剤、及び場合によってはビルダーを含有している。この記載は、液状ならびに粉末状の洗剤配合物及び洗浄剤配合物にあてはまる。ヨーロッパ、米国及び日本で常用される洗剤配合物の組成の例

は、例えばChemical und Engn. News, 第67巻、35 (1989) に表で示されており、かつUllmanns Encyklopaedie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1983, 第4版、63~160頁に記載されている。洗剤及び洗浄剤の組成に関する別の記載は、国際公開番号WO-A-90/13581号に見ることができる。

本発明によれば使用すべき反応生成物は、問題なく洗剤配合物及び洗浄剤配合物に混入することができ、かつ、該反応生成物が含水界面活性剤の粘度を著しく低下させるという事実に基づいて粘度低下剤として使用することができる。

その上、上記の反応生成物は、例えば海水脱塩の場合の、水案内系、例えば冷水循環路及び热水循環路、沸騰ステーション及び蒸発ステーション、熱交換器、タービンならびにポンプ中の同時の腐食防止の際の結垢の防止のためのスケール防止剤として適当であり、

かつ糖汁の蒸発濃縮の際の付着物防止剤として使用することができる。スケール防止剤は、通常、処理すべき水性媒体中の0.1~1000 ppm、有利に1~500 ppmの量で添加される。

ポリアスパラキン酸イミドとアミノ酸、アルカノールアミンもししくは、脂肪族アルコール1モルにつき酸化エチレン及びノヌス酸化プロピレン100モルまでを重合導入により含有しているアミン化C₁~C₃0-脂肪族アルコールアルコキシレートからの反応生成物は、例えば、高い濃度の顔料懸濁液を得るために、顔料を水に分散させるための分散剤としても使用され、例えばこのような反応生成物は、鉄、カーボン、鉱物、粘土、ローム、オキンド、スルファイト含有鉱物、ホスフェート、スルファート、カーボネート、白堊、石膏及びクレーからの水性懸濁液の製造に使用される。分散剤としての使用量は、顔料に対して0.1~5重量%、有利に0.2~2重量%の範囲内である。

ポリアスパラキン酸イミドとアミノ酸、アルカノールアミンもししくは、脂肪族アルコール1モルにつき酸化エチレン及びノヌス酸化プロピレン100モルまでを重合導入により含有しているアミン化C₁~C₃0-脂肪族アルコールアルコキシレートからの反応生成物は、8~150、有利に9~100の範囲内のK値(

H. Fikentscherに従って反応生成物のナトリウム塩の水溶液中でpH 7及び25°Cで測定された)を有し

ている。

例中のパーセントの記載は、他に記載のない限り、重量パーセントである。K値は、H. Fikentscher, Celloose Chemie, 第13巻, 58~64頁及び71~74頁(1932)に従って、ナトリウム塩の形の1重量%の溶液中でpH 7及び25°Cで測定した。ポリアスパラギン酸イミドのK値は、ジメチルホルムアミド中で1重量%の重合体濃度及び25°Cで測定した。

実施例

ポリアスパラギン酸イミドの製造

レーアスパラギン酸結晶は、乾燥室中の220°Cの陶製容器中で、重量が一定になるまで縮合した。この重縮合物は、ジメチルホルムアミド中の1%の溶液中でK値1.8, 6を有していた。

比較例 1

上記のポリアスパラギン酸イミド1gを水20ml中で温度60°Cで攪拌し、かつ、反応溶液のpH値が8~10である程度に10%の水性苛性ソーダ液を滴加した。pH値9の透明なポリマー水溶液が得られた。ゲル透過クロマトグラフィー(ポリアクリレート標準液を用いた較正)によって重量平均分子量M_w 6000及び数平均分子量M_n 2600を測定した。

例1~6

反応生成物の製造 1~6

100ml入りのエルレンマイヤー・フラスコ中に

表1にそれぞれ記載された量の水酸化ナトリウムを装入し、かつ水20ml中に溶解した。さらに氷冷しながら表1に記載されたアミノ酸0.1モルを少量ずつ入れ、かつ反応混合物をアミノ酸塩の透明な溶液が得られるまで水浴中で冷却しながら攪拌した。さらにポリアスパラギン酸イミド各1.0g(イミド単位0.1モルに相応する)を少量ずつ添加し、かつ得られた懸濁液を表1に記載された時

間及び温度で攪拌した。その後に帯褐色の透明ないし僅かに濁った溶液が得られた。反応の進行は、不溶性ポリアスパラギン酸イミドが徐々に溶解することによって確認することができる。反応後に生じたpH値は、表1に記載されている。場合によっては変換終了後に残留した反応混合物の濁りは、15%の水性苛性ソーダ液をpH値1.2～1.3まで添加することによって除去することができる。その後にこの透明な溶液は、沈殿物もしくは濁りが生じることなく所望のpH値に調整することができる。

表 1

例	NaOH [モル] [g]	アミノ酸 0.1モル [g]	「時間」反応条件 [温度℃]		所見	標造[!]及びびIVのアミド 標造に結合した含量[%]
			8	50		
1	0.2	8 DL-アスパラ ギン酸 13.3			濁った粘性反応溶液、 pH = 11	55
2	0.2	8 L-アスパラギ ン酸 13.3	8	50	濁った粘性反応溶液、 pH = 11	26
3	0.1	4 グリシン 1.5	2	40	透明に懐濁した反応 溶液、pH = 10	60
4	0.1	4 β-アラニン 2 8.9		20-40	透明な反応溶液、pH = 10	50
5	0.1	4 タウリン 12.5	2	20-40	透明な反応溶液、pH = 10 で懐濁する	50
6	0.2	8 L-塩酸リシン 18.2	2	20	透明な反応溶液、pH = 11	50

表1に記載された反応生成物を、該反応生成物の分散可能性に関する次の実施

例(CD試験)で試験する。

CD試験(クレー分散試験)

粒子汚染に対するモデルとして微細に磨碎されたチャイナクレー-SPS 151を使用する。クレー1gを高分子電解質の0.1%のナトリウム塩溶液1mlの添加下で水9.8ml中に常置シリンダ(100ml)中で10分間強力に分散した。攪拌後直ちに常置シリンダの中央から試料2.5mlを取り出し、かつ25mlに希釈後に分散液の濁度を濁度計で測定する。分散液の30分間ないしは60分間の放置時間の後に改めて試料を取り出し、かつ上記と同様にして濁度を測定する。分散液の濁度は、NTU(比濁分析濁度単位(nephelometric turbidity units))に記載されている。分散液が貯蔵中に沈降しなければしないほど、測定される濁度値は高くなり、かつ分散液は安定する。第2の物理的測定値として、沈降プロセスの時間的挙動を示す分散定数を測定する。沈降プロセスがほぼ時間に関する一次関数(monoexponentielles

(Leitgesetz)によって示すことができるので、これは、

濁度が時間点 $t = 0$ での初期状態の $1/e - t \cdot e^{-1}$ に減少する時間を示す。

これに対する値が高ければ高いほど、分散液は徐々に

沈降するようになる。

表2

例	反応生成物の例No.	NTUでの濁度			\bar{t} [分]
		$t=0$	$t=30$ (分)	$t=60$	
7	1	740	640	590	283,7
8	2	750	630	580	261,4
9	3	760	650	610	324,4
10	4	760	620	590	358,4
11	5	750	630	590	305,7
12	6	750	640	600	319,3
比較例1		740	620	520	170,0

表2の結果から分かるとおり、ポリアスパラギン酸イミドとアミノ酸からの反応生成物は、ポリアスパラギン酸イミドからのアルカリ性加水分解によって得られるポリナトリウムアスバルテートより良好な沈降性質を有しているポリアスパルチルアミノ酸を含有している。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Item	AI Application No
	PCT/EP 94/00511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER			
IPC 5 C08G69/08 C08G69/10 C08G73/10 C11D3/37			
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC			
B. FIELDS SEARCHED			
Minimum documentation searched (classification systems followed by classification symbols)			
IPC 5 C08G C11D			
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
A	US,A,3 846 380 (Y. FUJIMOTO) 5 November 1974 ---		
A	EP,A,0 256 366 (BAYER) 24 February 1988 ---		
A	DE,A,22 53 190 (KYOWA HAKKO) 10 May 1973 cited in the application ---		
A	EP,A,0 406 623 (ROHM) 9 January 1991 cited in the application -----		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.			
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "C" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another document or other special reason (as specified) "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other source "E" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "F" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered valid or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report	
23 June 1994		27.94	
Name and mailing address of the ISA		Authorized officer	
European Patent Office, P.O. Box 5018 Patentlan 2 NL - 2288 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Telex 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Leroy, A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/EP 94/00511

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US-A-3846380	05-11-74	NONE			
EP-A-0256366	24-02-88	DE-A-	3626672		11-02-88
		DE-A-	3775138		23-01-92
		US-A-	4839461		13-06-89
DE-A-2253190	10-05-73	CA-A-	990282		01-06-76
		FR-A, B	2158291		15-06-73
		GB-A-	1404814		03-09-75
EP-A-0406623	09-01-91	DE-A-	3921912		17-01-91
		JP-A-	3048628		01-03-91
		US-A-	5175285		29-12-92

フロントページの続き

(72)発明者 ベック, ディーター
ドイツ連邦共和国 D-67117 リンブル
ガーホーフ ツェッペリッシュトラーーゼ
3

(72)発明者 バウル, リヒャルト
ドイツ連邦共和国 D-67112 ムツター
シュタット ネルケンシュトラーーゼ 1

(72)発明者 ボットホーフカール, ピルギト
ドイツ連邦共和国 D-67061 ルートヴ
ィヒスハーフェン グリュナーシュトラ
ーゼ 7

(72)発明者 ヌヴェンデマン, フォルカー
ドイツ連邦共和国 D-67434 ノイシュ
タット アム ホイゼルベルク 20

(72)発明者 ナーデ, クリストイアン
ドイツ連邦共和国 D-67061 ルートヴ
ィヒスハーフェン ゲオルグヘルヴェ
ークーンシュトラーーゼ 22

(72)発明者 クート, アレクサンダー
ドイツ連邦共和国 D-55234 エッヘル
スハイム アム ヘルブルン 57